

## FAST-CURING EPOXY RESIN COMPOSITION

**Publication number:** JP10182794

**Publication date:** 1998-07-07

**Inventor:** ISHIHARA KAZUO; ASANO CHIAKI; AIDA TOMOKO

**Applicant:** TOTO KASEI CO LTD

**Classification:**

- international: **C08G59/44**; H05K1/03; **C08G59/00**; H05K1/03; (IPC1-7): C08G59/44

- European:

**Application number:** JP19960346256 19961225

**Priority number(s):** JP19960346256 19961225

**Report a data error here**

### Abstract of JP10182794

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition suitable for copper-clad laminated boards used for electronic circuit substrates and excellent in low water absorption, heat resistance, adhesiveness, etc., by including a specific epoxy resin, a dicyandiamide curing agent and a dimethylurea curing promoter. **SOLUTION:** This composition capable of shortening molding time without impairing workability, etc., of impregnation property, etc., and suitable for epoxy resin laminated boards comprises (A) an epoxy resin having 300-700g/eq epoxy equivalent and 500-3,000g/eq phenolic hydroxyl group equivalent, (B) a dicyandiamide curing agent and (C) a dimethylurea-based curing accelerator.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182794

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08G 59/44

識別記号

F I  
C08G 59/44

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-346256

(22) 出願日 平成8年(1996)12月25日

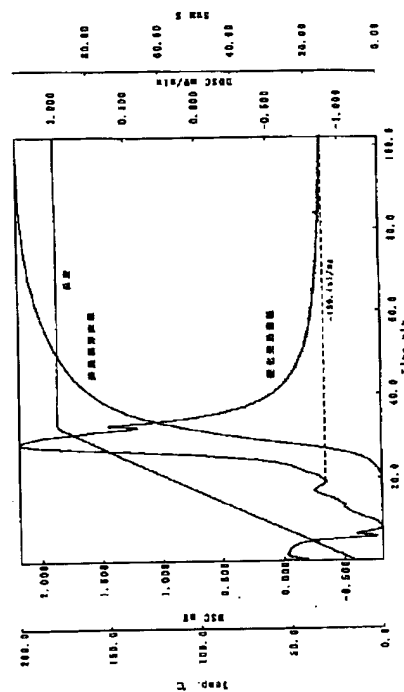
(71) 出願人 000221557  
東都化成株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号  
(72) 発明者 石原 一男  
東京都江戸川区東葛西3-17-14 東都化成株式会社研究所内  
(72) 発明者 浅野 千明  
東京都江戸川区東葛西3-17-14 東都化成株式会社研究所内  
(72) 発明者 合田 朋子  
東京都江戸川区東葛西3-17-14 東都化成株式会社研究所内  
(74) 代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 速硬化エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 電子回路基板に用いられる銅張り積層板用に適した低吸水性で耐熱性、接着性に優れる物性であり、含浸性などの作業性を損なうことなく、成形時間を短縮できるエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 エポキシ当量が300~700 g/e qの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500~3000 g/e qの範囲であるエポキシ樹脂とジシアンジアミド硬化剤及びジメチルウレア系の硬化促進剤を含有せしめることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ当量が300～700g/e qの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500～3000g/e qの範囲であるエポキシ樹脂とジシアンジアミド硬化剤及びジメチルウレア系の硬化促進剤を含有せしめることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を用いることを特徴とするエポキシ樹脂積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子回路基板に用いられる銅張り積層板用に適した低吸水性で耐熱性、接着性に優れる物性であり、含浸性などの作業性を損なうことなく、成形時間を短縮できるエポキシ樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来技術】エポキシ樹脂は接着性、耐熱性、成形性に優れていることから電子部品、電気機器、自動車部品、FRP、スポーツ用品など広範囲に使用されている。電子部品、電気機器に使用される銅張り積層板の製造には、ガラス布等の基材に溶剤に溶解したエポキシ樹脂組成物を含浸して、加熱乾燥を行いプリプレグを作成し、これを数枚と銅箔を積層して成形することで得られる。現在この用途で使用されている硬化剤はジシアンジアミドが主であり、エポキシ樹脂との反応性が遅いため、硬化促進剤を用いている。成形時間を短縮するため、硬化促進剤の量を増やすとプリプレグの貯蔵安定性が悪くなり限界があった。成形時間は昇温冷却等の時間を含め長時間を要するため、生産性の向上が望まれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、銅張り積層板の生産性を向上するため、エポキシ樹脂組成物を種々検討した結果、エポキシ樹脂中にフェノール性水酸基、エポキシ基を特定量もったエポキシ樹脂とジシアンジアミドとジメチルウレア系の硬化促進剤を配合することで、従来の銅張り積層板よりも吸水率が低く、耐熱性および接着性に優れ、含浸性など作業性に悪影響がでないうで、成型時間を短縮できるエポキシ樹脂組成物を得ることができ、この組成物は電子回路基板に用いられる銅張り積層板などに好適に用いられることを見出し、本発明を完成したもので、本発明の目的は、従来の銅張り積層板よりも吸水率が低く、耐熱性および接着性に優れ、含浸性など作業性に悪影響がでない方法により、成型時間を短縮できるエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ当量が300～700g/e qの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500～3000g/e qの範囲であるエポキシ樹脂とジシアンジアミド硬化剤、ジメチルウ

レア系の硬化促進剤を含有せしめることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

【0005】即ち、本発明で使用するエポキシ当量が300～700g/e qの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500～3000g/e qの範囲であるエポキシ樹脂は、本出願人によって先に低吸水性で耐熱性および接着性に優れたエポキシ樹脂として提案したものである（特願平4-195272号、特開平6-41277号）。本発明は該エポキシ樹脂を使用し、硬化剤としてジシアンジアミド硬化剤を、硬化促進剤としてジメチルウレア系の硬化促進剤を組み合わせることによって、吸水率が低く、耐熱性および接着性に優れ、且つ成形時間の短い速硬化性のエポキシ樹脂組成物が得られたのである。

## 【0006】

【発明の実施の態様】本発明で使用するエポキシ樹脂は、1分子中に平均して2.5個以上のフェノール性水酸基を有する化合物とテトラプロモビスフェノールAまたはビスフェノールAと、低分子量エポキシ樹脂とを反応させて得られる。これは本出願人が特開平6-41277号で提案したエポキシ樹脂であるので、本発明のエポキシ樹脂組成物は低吸水性で耐熱性、接着性に優れ含浸性などの作業性も優れたエポキシ樹脂である。また、本発明においては1分子中に2個のフェノール性水酸基を持った化合物と2官能以上のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂を反応して得られるエポキシ当量が300～700g/e qの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500～3000g/e qの範囲であるエポキシ樹脂であつても良い。更に分子内にフェノール性水酸基を持たないエポキシ樹脂と1分子中に2官能以上のフェノール性水酸基を持ったフェノール化合物を混合することでエポキシ当量が300～700g/e qの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500～3000g/e qの範囲であるエポキシ樹脂を得ても良い。

【0007】本発明において、エポキシ樹脂とフェノール化合物とを反応させてエポキシ当量が300～700g/e qの範囲であり、且つ残存フェノール性水酸基当量が500～3000g/e qの範囲の多官能エポキシ樹脂を得るのであるが、その反応に際しては、公知の触媒を使用する事ができる。例えば金属酸化物、無機塩基、有機塩基およびそれらの塩類、オニウム化合物やホスフィン類等慣用されている触媒を使用すれば良い。

【0008】しかし、本発明においては、エポキシ樹脂中に特定量のフェノール性水酸基の一部を未反応のまま残存させるため、触媒の量や反応温度などは使用する原料によって種々調整する必要がある。また、ある種の触媒では各種の方法により、触媒を失活する事ができ、この方法により目的とするエポキシ樹脂を製造する事もできる。触媒の失活方法としては、反応温度を下げたりあるいは失活剤を添加したり、または温度を上げて触媒

を熱分解するなどの手段がある。また、一軸のコニーダーや二軸のルーダーといった混合装置に代表される連続合成法によっても目的とするエポキシ樹脂を製造できる。更に本発明においてはエポキシ樹脂にフェノール化合物を混合して目的とするエポキシ樹脂を得ても良い。要するにエポキシ樹脂の末端基が特定の数量のエポキシ基とフェノール性水酸基であれば、どのような方法をとっても良いのである。

【0009】本発明のエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ樹脂は、エポキシ当量が300g/eq以下では硬化剤の使用量が多くなり、その結果耐水性に劣り、また、エポキシ当量が700g/eq以上では、樹脂粘度の増加によって含浸性が悪化するのである。そして、残存フェノール性水酸基当量についても、500g/eq以下では特定の多官能エポキシ樹脂の配合比率が低下して耐熱性が悪化し、3000g/eq以上では硬化剤の使用量が多くなり、その結果耐水性に劣り、樹脂粘度の増加によって含浸性も悪化するのである。

【0010】本発明組成物の硬化剤はジシアンジアミドであるが、フェノール硬化剤や酸無水物類、アミン類等の通常使用されるエポキシ樹脂用硬化剤を併用する事ができる。

【0011】本発明に使用されるジメチルウレア系の硬化促進剤とは、尿素から誘導されるカルバミド基の水素原子がメチル基に置換された構造を有するものをいい、具体的にはU-CAT 3502T（芳香族系ジメチルウレア サンアプロ株式会社製）、U-CAT 3503N（脂環族系ジメチルウレア サンアプロ株式会社製）等が挙げられる。これらの硬化促進剤は1種類または2種類以上混合して使用しても良く、またエポキシ樹脂に対する硬化剤及び硬化促進剤の配合割合は従来のものと異ならず、通常エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤0.5～3.0重量部、硬化促進剤0.02～1.00重量部である。

【0012】本発明組成物には必要に応じて各種の有機溶剤や無機充填剤、ガラスクロス・アラミド繊維などの補強材、充填材、顔料等を用いることができる。

#### 【0013】

【実施例】次に実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、合成したエポキシ樹脂のエポキシ当量はJIS K 7236に準じて測定を行った。また、合成例1～2のフェノール性水酸基当量は、水酸化カリウムにより酸価を測定し、その値を換算してフェノール性水酸基当量とした。

#### 【0014】合成例1

攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置をそなえた四つ口フラスコに、エポトートYD-128（東都化成株式会社製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂エポキシ当量186g/eq） 1055部、ZX-1236

（東都化成株式会社製 パラクレゾールジシクロペンタジエンの縮合物 1分子中のフェノール性水酸基数3）163部を仕込み窒素ガスを流しながら加熱溶解したのち、トリフェニルホスフィン0.15部を加え160℃で2.5時間反応を行った。その後テトラブロモビスフェノールA 702部を仕込み、加熱溶解した。これに、トリフェニルホスフィン0.04部を加え160℃で4時間反応を行ないエポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は622.2g/eqであった。フェノール性水酸基当量は2516g/eqであった。

#### 【0015】合成例2

合成例1と同様な装置により、YD-128 314部、YDCN-702（東都化成株式会社製 オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂 エポキシ当量204g/eq）300部、ビスフェノールA 62部を仕込み、窒素ガスを流しながら加熱溶解したのち、トリフェニルホスフィン0.05部を加え160℃で2.5時間反応を行った。その後、テトラブロモビスフェノールAを324部加え溶解した。これに、トリフェニルホスフィン0.01部を加え160℃で4時間反応を行ないエポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は421.0g/eq、フェノール性水酸基当量は1311g/eqであった。

#### 【0016】実施例1

合成例1で得られたエポキシ樹脂90部にエポトートYDCN-704（東都化成株式会社製 オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂 エポキシ当量211g/eq）10部混合し、硬化剤としてジシアンジアミドを1.64部、硬化促進剤としてU-CAT 3503Nを0.40部配合し、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表1に示す。

#### 【0017】実施例2

硬化促進剤としてU-CAT 3503Nを0.20部、2エチル4メチルイミダゾールを0.05部配合した以外は実施例1と同様な配合を行い、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表1に示す。

#### 【0018】実施例3

合成例2で得られたエポキシ樹脂100部に、硬化剤としてジシアンジアミドを1.69部、硬化促進剤としてU-CAT 3503Nを0.35部配合し、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表1に示す。

#### 【0019】実施例4

エポキシ樹脂としてエポトートYDB-500（東都化成株式会社製 臭素化エポキシ樹脂 エポキシ当量504g/eq）73部にエポトートYD-901（東都化成株式会社製 BPA型エポキシ樹脂 エポキシ当量62g/eq）12部、エポトートYDCN-704 15部、テトラブロモビスフェノールA10部を混合

し、硬化剤としてジシアンジアミドを2.15部、硬化促進剤としてU-CAT 3503Nを0.15部、2エチル4メチルイミダゾールを0.08部配合し、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表1に示す。このエポキシ樹脂組成物についてDSC測定を

行いその結果を図1に示した。(なお、測定方法については評価の項の記載参照)

【0020】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
エポキシ当量……(g/eq)	622.2	622.2	421.0	—
フェノール性水酸基当量(g/eq)	2516	2516	1311	—
組成比(固形分比)				
合成例1の樹脂……(部)	90.00	90.00	—	—
合成例2の樹脂……(部)	—	—	100.00	—
YDB-500……(部)	—	—	—	73.00
YD-901……(部)	—	—	—	12.00
YDCN-704…(部)	10.00	10.00	—	15.00
テトラプロポキシフェノールA……(部)	—	—	—	10.00
ジシアジアミド……(部)	1.64	1.64	1.69	2.15
2エチル4メチルイミダゾール……(部)	—	0.05	—	0.08
U-CAT 3503N……(部)	0.40	0.20	0.35	0.15
積層板物性				
含浸性……	a	a	a	a
吸水率……(wt%)	0.45	0.44	0.46	0.45
ガラス転移温度……(℃)	128	128	130	131
銅箔ピール強さ(kgf/cm)	2.10	2.12	1.95	2.00
層間接着強さ…(kgf/cm)	2.05	2.08	1.90	1.95
90%発熱時間……(分)	50	51	50	50
95%発熱時間……(分)	60	62	60	60

#### 【0021】比較例1

エポキシ樹脂としてエポトートYDB-500 90部にエポトートYDCN-704 10部混合し、硬化剤としてジシアンジアミドを2.33部、硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾールを0.05部配合し、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表2に示す。

#### 【0022】比較例2

硬化促進剤としてU-CAT 3503Nを0.23部

配合した以外は比較例1と同様な配合とし、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表2に示す。

#### 【0023】比較例3

硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾールを0.10部配合した以外は実施例1と同様な配合とし、積層板評価を行った。得られた積層板としての性能を表2に示す。

#### 【0024】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ当量……(g/eq)	503.7	503.7	622.2
フェノール性水酸基当量(g/eq)	1871000	1871000	2516
組成比 (固形分比)			
合成例 1 の樹脂…… (部)	-	-	90.00
YDB-500…… (部)	90.00	90.00	-
YDCN-704…… (部)	10.00	10.00	10.00
ジアンジアミド…… (部)	2.33	2.33	1.64
2エチル4メチルイミダゾール…… (部)	0.05	-	0.10
U-CAT 3503N…… (部)	-	0.23	-
積層板物性			
含浸性……	b	b	a
吸水率…… (wt %)	0.51	0.53	0.45
ガラス転移温度…… (℃)	128	128	128
銅箔ピール強さ (kgf/cm)	2.00	2.00	2.10
層間接着強さ… (kgf/cm)	1.94	1.94	2.05
90%発熱時間…… (分)	65	66	62
95%発熱時間…… (分)	75	76	73

【0025】評価方法は次の通りである。含浸性の評価は配合した樹脂ワニスを経ラスクロスに含浸し、目視で判定した。含浸性がたいへん良かったものをa印で示し、やや良かったものをb印で示した。吸水率の測定はJIS C 6481 3.2に準じて銅箔をエッチング除去したのち、JIS C 5023を参考にして湿度90%×温度60℃の条件で96時間放置し、重量変化から吸水率を測定した。成形時間の判断はプリプレグを揉みほぐした樹脂粉をサンプルとし、セイコー電子工業株式会社製 EXSTER DSC6200を使用して、20℃から5℃/分の昇温速度で180℃まで昇温し、180℃で70分間保持して得られた硬化発熱曲線の積算値を計算し、全発熱量の90%及び95%発熱が

終わった時間を求めて成形時間の判断を行った。この時間が短いほうが反応発熱が短時間で終了し、成形時間が短いことがわかる。

【0026】また、硬化発熱測定後のサンプルを昇温速度10℃/分で測定してガラス転移温度を測定した。銅箔ピール強さの測定はJIS C 6486 7.7に準じて行った。層間接着強さは、銅箔をつけたままでガ

ラスクロスの表面の1層と下の7層の間の接着強さを銅箔ピール強さと同じように測定した。

【0027】以上の結果より、実施例の物はすべての点において良好であったが、比較例1～2はガラス転移温度は良好であるが、吸水性、含浸性は実施例1～4より悪く成形時間も長いことがわかる。比較例3では吸水性、含浸性は良好であるが、成型時間が長いことがわかる。

#### 【0028】

【発明の効果】以上のように、エポキシ当量が300～700g/eqの範囲であり、且つフェノール性水酸基当量が500～3000g/eqの範囲であるエポキシ樹脂と硬化剤としてジアンジアミド、及びジメチルウレア系硬化促進剤を用いることによって、含浸性などの作業性を損なうことなく、耐熱性及び耐湿性、接着性が良好で成型時間を短縮できるという効果をあげたものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4におけるDSC測定結果を示す。

【図1】

